Digitale Bibliothek Braunschweig

Das Verhalten der thermoelektrischen Effekte in tiefsten Temperaturen

Kohler, Max

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 3, 1951, S. 49-54

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00046141

Digitale Bibliothek Braunschweig

Das Verhalten der thermoelektrischen Effekte in tiefsten Temperaturen

Von **Max Kohler**

Mit 2 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn **E. Justi**

Abstract: *The thermoelectric phenomena of electronic conductors are considered using only the 3 principal laws of thermodynamics. As a consequence of the Nernst-theorem the product of electrical conductivity σ and differential thermoelectric force must vanish for $T \to 0$. Only if $\lim\limits_{T\to 0} \sigma \neq 0$, one must conclude, that the thermoelectric force disappeares in the limit $T \to 0$. If $\lim \sigma = 0$ (for instance for some semi-conductors) the theorem of Nernst gives no essential rule for the behaviour of the differential thermoelectric force at $T = 0$.*

If the Thomson coefficient μ is given by $\mu = \beta \cdot T^n$ in the neighbourhood of $T = 0$, the Nernst-theorem gives for the case $\lim\limits_{T\to 0} \sigma \neq 0$ the condition $n > 0$. The hitherto accepted condition was $n > 1$. Thus the present theory explains the hitherto reported discrepancies between the thermodynamical and the electron theoretical treatment of the thermoelectric phenomena.

Die Anwendung der drei Hauptsätze der Thermodynamik auf die thermoelektrischen Effekte in Leitern liefert bekanntlich eine Reihe von Beziehungen allgemeiner Art. Aus den ersten beiden Hauptsätzen folgen bekanntlich die Thomsonschen Gleichungen:

$$\frac{d\Pi_{ba}}{dT} + \mu_a - \mu_b = e_{ba}, \tag{1}$$

$$\frac{\Pi_{ba}}{T} = e_{ba}, \tag{2}$$

$$\frac{de_{ba}}{dT} = \frac{(\mu_b - \mu_a)}{T}. \tag{3}$$

Hier ist e_{ba} die differentielle Thermokraft der Leiterkombination a und b, Π_{ba} der Peltierkoeffizient und μ_a, μ_b die Thomsonkoeffizienten der Leiter a und b. Hinzu kommen nun noch gewisse Limes-Gesetze für $T \to 0$, die aus dem Nernstschen Wärmetheorem folgen. In der Literatur findet man folgende Formulierung[1]):

$$\lim_{T\to 0} e_{ba} = \lim_{T\to 0} \frac{\Pi_{ba}}{T} = 0, \tag{4}$$

$$\lim_{T\to 0} \frac{de_{ba}}{dT} = \lim_{T\to 0} \frac{\mu}{T} = 0. \tag{5}$$

Seit den Untersuchungen von Boltzmann[2]) hat die thermodynamische Ableitung der Beziehungen (1) bis (3) an Beweiskraft verloren. Die Elektronen-

http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00046141

Digitale Bibliothek Braunschweig

theorie liefert aber in großer Allgemeinheit diese Beziehungen[3] ohne eine Annahme über die Reversibilität der Erscheinungen. Dieses Argument[3] und die gute experimentelle Bestätigung bilden das solide Fundament der Beziehungen (1) bis (3).

Weit weniger befriedigend sind die Grundlagen der Gleichungen (4) und (5). Die Elektronentheorie der Metalle liefert für Metalle in tiefen Temperaturen (wo der Restwiderstand ausschlaggebend ist) für die thermoelektrischen Konstanten:

$$e_{ba} = A \cdot T ; \tag{6a}$$

$$\Pi_{ba} = A \cdot T^2 ; \tag{6b}$$

$$\mu = B \cdot T . \tag{6c}$$

Hierin sind A, B Konstanten der Metallkombination.

Die Beziehung (4) ist nach (6a) erfüllt, ebenso (6b). Dagegen steht (6c) im Widerspruch zu (5). Diese Diskrepanz wird im folgenden genauer analysiert. Die Gleichung (4) widerspricht zumindest nicht dem experimentellen Befund an Metallen. Anders ist es bei Halbleitern. Bei gewissen Halbleitern ist e_{ba} noch im tiefsten, experimentell durchforschten Temperaturgebiet extrem groß. Andererseits erhält man auf Grund des einfachen Wilsonschen Modells des Eigen- und Störstellenhalbleiters nach Fröhlich[4] für die differentielle Thermokraft eines Halbleiters b gegen ein Metall a (dessen Thermokraft wegen seiner Kleinheit vernachlässigt wird) einen Ausdruck der Form:

$$e_{ba} = \frac{C}{T} ; \tag{7}$$

wo C eine aus den Grundkonstanten des Halbleiters zu berechnende Größe ist. Die differentielle Thermokraft würde nach (7) mit abnehmendem T monoton anwachsen. Dieses Verhalten widerspricht offensichtlich der Beziehung (4). Daher scheint (7) im Widerspruch zum Nernstschen Wärmetheorem zu stehen.

Im folgenden soll das Verhalten der Thermoeffekte in der Nähe des absoluten Nullpunktes unter alleiniger Benutzung des Nernstschen Wärmetheorems einer erneuten Überprüfung unterzogen werden. Es wird sich dabei zeigen, daß Modifikationen der Beziehungen (4) und (5) notwendig sind, welche die erwähnten Widersprüche zwischen der Elektronentheorie und dem Nernstschen Wärmetheorem vollständig beseitigen.

Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems auf das Verhalten der Thermoeffekte in tiefsten Temperaturen

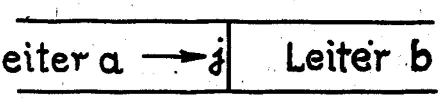

Abb. 1.

Wir betrachten zunächst die Abb. 1. Durch die Lötstelle der beiden homogenen und homogen temperierten Metallstücke a und b fließe ein elektrischer Strom der Dichte j. In der Berührungsfläche der beiden Leiter wird nun je Flächen- und Zeiteinheit die Peltierwärme:

$$Q_{\text{Peltier}} = \Pi_{ba} \cdot j \tag{8a}$$

http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00046141

Digitale Bibliothek Braunschweig

entwickelt. Nach (2) kann man dafür auch schreiben:

$$Q_{\text{Peltier}} = T \cdot e_{ba} \cdot \dot{\jmath}\,. \tag{8b}$$

Nun ersetze man die Stromdichte mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes durch die in den beiden Leitern a und b wirksamen elektrischen Feldstärken E_a bzw. E_b:

$$\dot{\jmath} = \sigma_b \cdot E_b = \sigma_a \cdot E_a\,, \tag{9}$$

wo σ_a und σ_b die spezifischen Leitfähigkeiten in den Leitern a und b sind. Daher kann man an Stelle von (8b) auch schreiben:

$$\dot{S}_{\text{Peltier}} = \frac{Q_{\text{Peltier}}}{T} = e_{ba} \cdot \sigma_b \cdot E_b = e_{ba} \cdot \sigma_a \cdot E_a\,. \tag{10}$$

Links steht die Entropiezunahme $\dot{S}_{\text{Peltier}}$ infolge der Peltierwärme. Diese muß nun nach dem Nernstschen Wärmetheorem für $T \to 0$ verschwinden. Sind beide Leiter am absoluten Nullpunkt keine Isolatoren, so folgt aus dem Verschwinden von (10):

$$\left.\begin{array}{l} \lim\limits_{T \to 0} (e_{ba}) = 0, \\ \text{wenn: } \lim\limits_{T \to 0} \sigma_b \text{ endlich und } \lim\limits_{T \to 0} \sigma_a \text{ endlich.} \qquad \text{(Fall A)} \end{array}\right\} \tag{11a}$$

Hierbei sind Supraleiter ausgeschlossen, da in diesen E_a und E_b verschwinden würden.

Ist aber einer der beiden Leiter am absoluten Nullpunkt ein Isolator, indem etwa $\lim\limits_{T \to 0} \sigma_a = 0$, so folgt aus (9) und (10) keinerlei Aussage über das Verhalten der Thermokraft e_{ba} in der Nähe des absoluten Nullpunktes, da dann $\dot{S}_{\text{Peltier}}$ wegen des Verschwindens des Stromes verschwindet. Dies sei der Fall B. Wenn also:

$$\left| \lim_{T \to 0} \sigma_a = 0, \text{ dann keinerlei Aussage über } \lim_{T \to 0} e_{ba}\,. \right| \qquad \text{(Fall B)} \tag{11b}$$

Die Formulierungen (11a) und (11b) sind die allgemeinsten Aussagen des Nernstschen Wärmetheorems über das asymptotische Verhalten der Thermokraft. Die Aussagen (11a) und (11b) sind also Verallgemeinerungen der Beziehung (4).

Um nun die entsprechende Verallgemeinerung von (5) zu finden, betrachten wir die Abb. 2. Sie zeigt einen homogenen Stab eines Leiters, der in der Längsrichtung (x-Richtung) von einem elektrischen Strom der Dichte $\dot{\jmath}$ durchflossen ist. Die beiden Enden des Stabes seien auf den verschiedenen Temperaturen T_0 (bei $x = 0$) und $T_0 + \Delta T$ (bei $x = L$). Dann wird an der Stelle x je Volumen- und Zeiteinheit die Entropie:

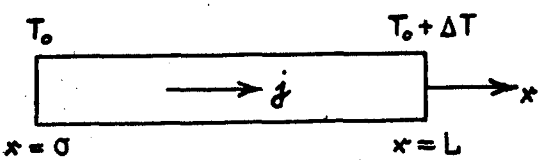

Abb. 2.

$$-\frac{\mu}{T} \cdot \dot{\jmath} \cdot \frac{dT}{dx}$$

http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00046141

Digitale Bibliothek Braunschweig

entwickelt. Ist F der konstante Querschnitt des Stabes, so ist die gesamte Entropiezunahme $\dot{S}_{\text{Thomson}}$ infolge der Thomsonwärme gegeben durch:

$$\dot{S}_{\text{Thomson}} = -F \int\limits_0^L \cdot \frac{\mu}{T} \cdot j \cdot \frac{dT}{dx}\, dx$$

$$= -Fj \cdot \int\limits_{T_0}^{T_0+\Delta T} \frac{\mu}{T}\, dT\,.$$

Nun ersetzen wir die Stromdichte j nach dem Ohmschen Gesetz durch $\sigma(T_0 + \Delta T) \cdot E(T_0 + \Delta T)$, wo die Klammer die Stelle andeutet, auf die sich σ und die el. Feldstärke E beziehen soll. Setzen wir nun $T_0 = 0$, und lassen ΔT gegen Null konvergieren, so erhält man als Ausdruck des Nernstschen Wärmetheorems:

$$\lim_{\Delta T \to 0} \left(\sigma(\Delta T) \cdot \int\limits_0^{\Delta T} \frac{\mu}{T}\, dT \right) = 0\,. \tag{12}$$

Dies ist die gesuchte Verallgemeinerung der Beziehung (5). Wir betrachten nun wieder wie oben zwei Fälle:

$$\text{Fall A:} \quad \lim_{T\to 0} \sigma(T) \neq 0; \qquad \text{Fall B:} \quad \lim_{T \to 0} \sigma(T) = 0.$$

Der Fall A entspricht der üblichen Auffassung vom Verhalten der Metalle in der Nähe von $T = 0$, wo der Restwiderstand übrigbleibt. Er wird aber auch in jenen Halbleitern zutreffen, wo die Elektronen zu ihrer Beweglichkeit keine endliche Aktivierungsenergie nötig haben. Der Fall B trifft bei jenen Eigenhalbleitern und Störstellenhalbleitern zu, wo die Elektronen zu ihrer Beweglichkeit eine endliche Aktivierungsenergie benötigen.

Im Falle A erhalten wir aus (12):

$$\lim_{\Delta T \to 0} \left(\int\limits_0^{\Delta T} \frac{\mu}{T} \cdot dT \right) = 0\,. \tag{12a}$$

Aus dieser Gleichung folgt aber nicht notwendig (5). Dann setzen wir in der Umgebung von $T = 0$ eine Abhängigkeit:

$$\mu = \beta \cdot T^n \qquad (\beta \text{ eine Konstante}),$$

so folgt aus (12a): $n > 0$. Also:

$$\text{Wenn} \quad \mu = \beta \cdot T^n, \quad \text{so} \quad n > 0. \tag{12b}$$

Dies ist für diesen Fall die allgemeinste Folgerung aus (12a). Sie ist **nicht** identisch mit (5), da jene Gleichung liefern würde $n > 1$. Diese Aussage ist aber spezieller als $n > 0$.

Mit dieser veränderten Formulierung von (5) ist aber die Formel (6c) der Elektronentheorie der Metalle verträglich (denn es ist dort $n = 1$), während sie mit der Formulierung (5) nicht vereinbar war.

http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00046141

Digitale Bibliothek Braunschweig

Aus (12b) liest man sofort ab:

$$\lim_{T \to 0} \mu = 0 . \tag{12c}$$

Die Bedingung (12b) garantiert, daß die absolute Thermokraft:

$$\varepsilon = \int_0^T \frac{\mu}{T} \cdot d\,T$$

als endliche Größe einführbar ist. Im Falle B können wir aus dem Nernstschen Wärmetheorem weder die Beziehung $\lim_{T \to 0} e_{ba} = 0$ folgern noch die Beziehung (12a), die zu (12b) führt, da das Verschwinden von $\acute{S}_{\text{Thomson}}$ schon durch $\lim_{T \to 0} \sigma = 0$ gewährleistet wird. Im Falle der reinen Eigenhalbleitung, wo zu der Elektronenbewegung eine gewisse endliche Anregungsenergie erforderlich ist, verschwindet die Größe $\lim_{T \to 0} \sigma$ sogar exponentiell, so daß das Verschwinden von $\acute{S}$ sogar dann gesichert ist, wenn $\lim_{T \to 0} (e_{ba})$ nach einer negativen Potenz von T gegen Unendlich ginge (etwa nach Formel (1) von Fröhlich).

Das experimentelle Material über das Verhalten der Thermokräfte der Halbleiter in tiefen Temperaturen ist sehr dürftig. Es zeigt sich aber, daß es sowohl Halbleiter gibt, deren Thermokräfte sich in dem tiefsten, bisher durchforschten Temperaturgebiet wie Metalle verhalten, die Thermokräfte also mit abnehmender Temperatur kleiner werden, als auch solche, die in diesem Temperaturgebiet noch extrem große Thermokräfte zeigen (Busch (5)).

Zweifellos ist der praktische Wert von Limes-Gesetzen, wie sie aus dem Nernstschen Wärmetheorem folgen, beschränkt, da sie nur das asymptotische Verhalten in der Umgebung des absoluten Nullpunktes beschreiben, der selbst unerreichbar ist. Trotzdem geben sie wenigstens eine Tendenz der Veränderung von physikalischen Größen mit der Temperatur, die in manchen Fällen schon sehr nützlich war. Der Wert solcher Betrachtungen liegt insbesondere in deren Unabhängigkeit von speziellen Modellvorstellungen. Es war der wesentliche Zweck der vorliegenden Überlegungen zu zeigen, daß die Ergebnisse der Elektronentheorie nicht im Widerspruch zum Nernstschen Wärmetheorem stehen.

Zusammenfassung

Die Aussagen des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik über das Verhalten der thermoelektrischen Erscheinungen in der Nähe des absoluten Nullpunktes werden schärfer als bisher formuliert. Das Produkt aus el. Leitfähigkeit σ und diff. Thermokraft muß für $T \to 0$ verschwinden. Nur im Falle, wo $\lim_{T \to 0} \sigma \neq 0$, läßt sich daraus das Verschwinden der diff. Thermokraft aus dem Nernstschen Wärmetheorem folgern. Falls aber $\lim_{T \to 0} \sigma = 0$, so liefert das Wärmetheorem keine wesentliche Aussage über das Verhalten der diff. Thermokraft.

Hinsichtlich des Thomsonkoeffizienten μ folgt im Falle $\lim_{T \to 0} \sigma \neq 0$ (z.B. Metalle mit Restwiderstand) für eine Abhängigkeit der Form: $\mu = \beta \cdot T^n$ aus

http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00046141

Digitale Bibliothek Braunschweig

dem Wärmetheorem die Beschränkung $n > 0$. Dadurch werden die Widersprüche zwischen den modellmäßigen Ergebnissen der Elektronentheorie der Metalle und den früheren Folgerungen aus dem Wärmetheorem beseitigt. Nach Letzteren sollte $\lim_{T \to 0} \mu/T = 0$ sein. Im Falle von $\lim_{T \to 0} \sigma = 0$ (z.B. gewisse Halbleiter) lassen sich auch über den Thomsonkoeffizienten keine wesentlichen asymptotischen Aussagen aus dem Wärmetheorem gewinnen.

Literatur

[1]) W. Meißner, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XI, 2. Teil (Leipzig 1935) S. 395ff.
[2]) L. Boltzmann, Wiener Berichte, **96**, 1258 (1887).
[3]) M. Kohler, Ann. d. Phys. **40**, 601 (1941); **42**, 142 (1942).
[4]) H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Berlin 1935, S. 244ff.
[5]) G. Busch, Zeitschr. f. angew. Mathematik u. Physik, Bd. **1**, S. 50ff.

http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00046141